

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292678

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) IntCl.⁸

識別記号

F I

C 0 6 D 5/00

C 0 6 D 5/00

Z

B 6 0 R 21/26

B 6 0 R 21/26

C 0 6 B 31/28

C 0 6 B 31/28

C 0 6 D 5/06

C 0 6 D 5/06

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-104638

(22) 出願日

平成10年(1998)4月15日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 周 興喜

兵庫県姫路市網干区新在家940

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 エアバッグ用ガス発生剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 燃焼挙動の改善及び取扱い安全性の向上を有し、燃焼時の発生ガスの量が多く、ミストの発生量を少なくし、ガス発生器自体の小型化・軽量化を可能としたエアバッグ用ガス発生剤組成物を得る。

【解決手段】 (a) グアニジン誘導体化合物、(b) 相安定化硝酸アンモニウム及び(c) 圧力指数調整剤又は爆ごう抑制剤として作用するケイ素化合物を含有するエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) グアニジン誘導体化合物、(b) 相安定化硝酸アンモニウム及び(c) 圧力指数調整剤又は爆ごう抑制剤として作用するケイ素化合物を含有することを特徴とするエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項 2】 (a) 成分が、ニトログアニジン、グアニジン硝酸塩、グアニジン炭酸塩、グアニジン過塩素酸塩、アミノニトログアニジン、アミノグアニジン硝酸塩、アミノグアニジン炭酸塩、アミノグアニジン過塩素酸塩、ジアミノグアニジン硝酸塩、ジアミノグアニジン炭酸塩、ジアミノグアニジン過塩素酸塩、トリアミノグアニジン硝酸塩及びトリアミノグアニジン過塩素酸塩から選ばれる 1 種以上である請求項 1 記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項 3】 (b) 成分が、硝酸アンモニウム 98 ~ 70 重量%と相安定化剤 2 ~ 30 重量%の混合物である請求項 1 又は 2 記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項 4】 相安定化剤が、無機又は有機カリウム塩化合物である請求項 3 記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項 5】 (c) 成分が、窒化ケイ素、シリコン、炭化ケイ素、二酸化ケイ素、ケイ酸塩類及びケイ酸塩類の粘土鉱物から選ばれる 1 種以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項 6】 さらに金属酸化物、フェロセン誘導体、カーボンブラック、バルビツール酸ナトリウム、重クロム酸アンモニウム及び重クロム酸カリウムから選ばれる 1 種以上の燃焼促進剤を含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項 7】 燃焼促進剤である金属酸化物が、酸化銅、酸化コバルト、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化バナジウム、酸化モリブデン及び複合金属酸化物から選ばれる 1 種以上である請求項 6 記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項 8】 さらにバインダーを含有する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項 9】 次式 (1) :

$$r = a P^n \quad (1)$$

[式中、r は燃焼速度を示し、P は燃焼圧力を示し、a はガス発生剤組成物の種類及び燃焼の初期温度によって異なる定数を示し、n は圧力指数を示す。]から求められる燃焼圧力 (P) が 50 ~ 70 kg/cm² の範囲における圧力指数 (n) が、0.95 以下である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項 10】 日本火薬学会規格 E S - 3 2 の塩ビ雨どいの雷管起爆感度試験において、爆ごうと判定されないものである請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、航空機等に搭載される人体保護のためのエアバッグシステムにおいて、その作動ガスとなる燃焼ガスを発生させるためのエアバッグ用ガス発生剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、自動車などの交通機関 (乗り物) に搭載されたエアバッグシステム用のガス発生剤組成物として、毒性面で問題のあるアジ化ナトリウムに代わる非アジド系ガス発生剤の開発がなされている。非アジド系ガス発生剤としては、USP 4, 909, 549 号には水素を含むテトラゾール、トリアゾール化合物と酸素含有酸化剤との組成物が開示され、USP 4, 369, 079 号には水素を含まないピテトラゾールの金属塩と酸素含有酸化剤との組成物が開示され、特開平 6 - 239683 号にはカルボヒドラジドと酸素含有酸化剤との組成物が開示されている。

【0003】しかし、これらの非アジド系燃料を用いる場合、酸化剤や触媒として大量の金属塩、金属酸化物等の金属化合物が必須となる。このような組成物では、アジド系の組成物と比べて毒性面での改善は見られるものの、燃焼ガス中に金属化合物が固体や液体状となったミストが形成されることと、インフレーター内での残渣形成により、ガス発生効率が低下し、ガス発生剤組成物を大量に使用しなければならないという問題がある。また、燃焼直後の高温の固体及び液体状のミストがバッグに直接接触すると、バッグを損傷する恐れがあるため、そのようなミストを遮断するために、金属網状フィルターなどの付加の部品が必要となる。従ってミストを大量に形成し、ガス発生効率の低いガス発生剤組成物では、ガス発生器自体の軽量化及び小型化は困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】酸化剤として非金属化合物の過塩素酸アンモニウムや硝酸アンモニウムを用いた場合は、燃焼時には全部がガスになるためミストの低減及び発生ガス効率の向上には有利である。しかし、多量の過塩素酸アンモニウムを含有する組成物を燃焼させると、人及び環境に対する許容値を遙かに超える量の塩酸ガスが発生する恐れがある。また硝酸アンモニウムは、その相転移温度の一つが常温領域 (約 32℃) にあり、当該転移点を通過する際に大きな体積変化が生じる。成型体の大きな体積変化は組成物の性能不安定を招くため、体積変化の大きい硝酸アンモニウムを含有する組成物は、さまざまな温度変化に晒される自動車用エアバッグの使用環境には適当ではない。

【0005】このような硝酸アンモニウムを用いた場合の問題点を解決するための対策としては、相転移点のシフトと体積変化抑制ができる相安定化剤を硝酸アンモニウムに添加する方法がある。例えば、WO 95/04710 号には、相安定化硝酸アンモニウム、燃料となるトリアミノグアニジン硝酸塩のような含窒素化合物及び有

機バインダーを含有するガス発生剤組成物が開示されている。また、USP 5, 545, 272号とWO 96/27574号には、35～55重量%ニトログアニジンと45～65重量%の相安定化硝酸アンモニウムを必須成分として、組成物の融点を100℃以上にしたガス発生剤組成物が開示されている。

【0006】しかし、このような組成物は起爆感度が高く、製造、運搬及びその他の大量取扱いに伴う危険性が常時存在するという問題がある。また、このような組成物の他の問題は、相当の高圧力範囲下では順調に燃焼するが、低い圧力範囲下では燃焼速度の燃焼圧力に対する感度を示す圧力指数が高く、場合によって燃焼が中断したり、着火しなかったりするという問題がある。

【0007】エアバッグ用ガス発生剤組成物は人体や環境に対して安全であるだけでなく、燃焼によって発生するガスの量が多く、また固体及び液体粒子（残渣）の生成量、即ち金属化合物の生成量が少なく、製造、運搬などの取扱いに関する安全性が高く、さらに圧力等の変化に対して安定であるという特性を有するものが望まれる。従って、上記のような公知のガス発生剤組成物は、エアバッグシステムへの応用に関してはまだ満足すべきものとはいえない。

【0008】本発明の目的は、燃焼挙動及び取扱い安全性を改善することにより、エアバックシステムに適用した場合に製造者及び使用者の安全性を高めることができ、さらにエアバックシステムを小型軽量化できるエアバッグ用ガス発生剤組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、酸化剤として相安定化硝酸アンモニウムを用いた場合の問題点を、相安定化硝酸アンモニウムと圧力指数調整又は爆ごう抑制作用を有する化合物とを組み合わせることにより、酸化剤としての相安定化硝酸アンモニウムが有する問題点を改善して優れた長所のみを発現させると共に、さらに他の成分との相乗作用によって上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。

【0010】即ち本発明は、(a) グアニジン誘導体化合物、(b) 相安定化硝酸アンモニウム及び(c) 圧力指数調整剤又は爆ごう抑制剤として作用するけい素化合物を含有することを特徴とするエアバッグ用ガス発生剤組成物を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の(a)成分であるグアニジン誘導体化合物は、組成物中において燃料として作用する成分であり、高窒素含有量及び低炭素含有量で、かつ化学的に安定な構造を有するもので、高速燃焼が達成でき、しかも燃焼時に生成される有毒ガス（一酸化炭素）の量を減少させることができるものである。

【0012】(a)成分のグアニジン誘導体化合物としては、ニトログアニジン(NQ)、グアニジン硝酸塩

(GN)、グアニジン炭酸塩、グアニジン過塩素酸塩、アミノニトログアニジン、アミノグアニジン硝酸塩、アミノグアニジン炭酸塩、アミノグアニジン過塩素酸塩、ジアミノグアニジン硝酸塩、ジアミノグアニジン炭酸塩、ジアミノグアニジン過塩素酸塩、トリアミノグアニジン硝酸塩及びトリアミノグアニジン過塩素酸塩から選ばれる1種以上を挙げることができる。(a)成分としてはこれらの中でも、ニトログアニジン、グアニジン硝酸塩、アミノニトログアニジン、アミノグアニジン硝酸塩、ジアミノグアニジン硝酸塩及びトリアミノグアニジン硝酸塩が好ましい。

【0013】(a)成分の組成物中における含有量は、グアニジン誘導体化合物の酸素バランス及びバインダーの使用量などによって適宜設定できるが、好ましくは5～60重量%であり、特に好ましくは5～50重量%である。

【0014】本発明の(b)成分である相安定化硝酸アンモニウムは、酸化剤として作用する成分である。

【0015】相安定化剤としては、熱水に溶ける硝酸カリウム、過塩素酸カリウム、塩素酸カリウム、クロム酸カリウム、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、硫酸カリウム、塩化カリウム及び弗化カリウム等のカリウム塩を挙げることができる。硝酸アンモニウムと相安定化剤の混合比率は、燃焼時の残渣が実用上問題にならない範囲で適宜設定できるが、好ましくは硝酸アンモニウムが98～70重量%で、相安定化剤が2～30重量%であり、特に好ましくは硝酸アンモニウムが97～80重量%で、相安定化剤が3～20重量%である。

【0016】また、相安定化硝酸アンモニウムには、固化防止剤を配合することができる。固化防止剤としては、酸化マグネシウム、粉末シリカ等を挙げることができる。固化防止剤の配合は、相安定化硝酸アンモニウムに対して、好ましくは0.05～2.0重量%であり、特に好ましくは0.1～1.0重量%である。

【0017】(b)成分の相安定化硝酸アンモニウムは、硝酸アンモニウムと所定量の相安定化剤等の混合物を適当な物理的方法、例えば、硝酸アンモニウム、相安定化剤等の水溶液を加熱下で蒸発・乾燥させる等の処理により得ることができる。

【0018】(b)成分の組成物中における含有量は、好ましくは40～90重量%であり、特に好ましくは50～85重量%である。

【0019】本発明で用いる(c)成分は、圧力指数調整剤又は爆ごう抑制剤として作用するケイ素化合物である。

【0020】(c)成分のケイ素化合物としては、窒化ケイ素、シリコーン、炭化ケイ素、二酸化ケイ素、ケイ酸塩類及びケイ酸塩類の粘土鉱物（カオリン、酸性白土、ベントナイト等）等から選ばれる1種以上を挙げることができる。

【0021】(c)成分の組成物における含有量は、好ましくは0.3～10重量%、特に好ましくは0.5～7重量%である。(c)成分の含有量が0.3重量%以上であると起爆感度を低下させて取り扱い時の安全性を高めることができ、しかも低圧下においても安定に燃焼させることができる。(c)成分の含有量が10重量%以下であると、前記性質を維持したまま、製造コストを低下させることができる。

【0022】本発明のエアバッグ用ガス発生剤組成物には、組成物の熱安定性、機械性能が実用上許容される範囲であれば、さらに燃焼促進剤を配合することができる。燃焼促進剤としては、金属酸化物、フェロセン誘導体、カーボンブラック、バルビツール酸ナトリウム、重クロム酸アンモニウム、重クロム酸カリウム等から選ばれる1種以上を挙げることができる。金属酸化物としては、酸化銅、酸化コバルト、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化バナジウム、酸化モリブデン又はそれらの複合金属酸化物を挙げることができる。

【0023】燃焼促進剤の組成物に対する配合量は、好ましくは0.05～5重量%であり、特に好ましくは0.1～4重量%である。

【0024】本発明のエアバッグ用ガス発生剤組成物には、ガス発生剤の強度向上又は成型性能に応じて、エネルギー性バインダー及び非エネルギー性バインダーから選ばれる1種以上を配合することができる。

【0025】非エネルギー性バインダーとしては、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)、酢酸セルロース(CA)、酢酸酪酸セルロース(CAB)、メチルセルロース(MC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリビニルアルコール(PVA)又はその変性物、ポリアクリルアミド(PAA)、ポリアクリルヒドラジド(APAH)、ヒドロキシ末端ポリブタジエン(HTPB)、カルボキシ末端基ポリブタジエン(CTPB)、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエーテル、ポリスクシネート、ポリウレタン、熱可塑性ゴム類、シリコン類等を挙げることができる。

【0026】エネルギー性バインダーとしては、アジドメチルメチルオキシセタン、グリシジルアジ化ポリマー(GAP)、3,3-ビス(アジドメチル)オキシメタンのポリマー、3-ナイトレートメチル-3-メチルオキシメタンのポリマー、ニトロセルロース等を挙げることができる。

【0027】バインダー成分の組成物に対する配合量は、組成物に必要な成型性等によって適宜設定できるが、好ましくは2～25重量%であり、特に好ましくは5～20重量%である。

【0028】本発明のエアバッグ用ガス発生剤組成物は、(a)、(b)及び(c)成分等を粉末状で混合す

る乾式法のほか、水や有機溶剤等の存在下で混合する湿式法により製造することができる。また、打錠機を用いて圧縮成型してペレットにしたり、ディスク成型機を用いて圧縮成型してディスクにしたり、ペレットやディスクを粉砕するか又はグラニューレータを用いて顆粒にしたり、圧伸機(押出成型機)を用いて押出成型して圧伸薬(無孔、単孔、多孔)にしたりすることができる。

【0029】本発明のエアバッグ用ガス発生剤組成物は、燃焼速度の燃焼圧力に対する感度を示す次式

$$(1):$$

$$r = a P^n \quad (1)$$

[式中、rが燃焼速度、Pが燃焼圧力、aがガス発生剤組成物の種類、初期温度によって異なる定数、nが圧力指数を示す。]から求められる、燃焼圧力(P)が50～70 kg/cm²の範囲における圧力指数を示すnが、好ましくは0.95以下であり、特に好ましくは0.9以下である。

【0030】また、本発明のエアバッグ用ガス発生剤組成物は、日本火薬学会規格E S-32の塩ビ雨どいの雷管起爆感度試験で、爆ごうと判定されないことが好ましい。爆ごう起爆感度は、火薬類及び爆発性物質の雷管による爆ごう衝撃に対する感度を指すものであるため、起爆感度の低減、即ち前記試験で爆ごうと判定されないことにより、製造、使用時における取り扱いの安全性ばかりでなく、貯蔵、運搬などすべての取扱いにおける安全性を向上させることができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、%は重量%を示す。

【0032】製造例1(相安定化硝酸アンモニウムの製造)

攪拌しながら、硝酸アンモニウム(ナカライテスク株式会社化学純試薬品)90%と過塩素酸カリウム(KClO₄)(日本カーリット株式会社製)10%の混合物を充分量の蒸留水(60℃)に溶解させた。次に、得られた溶液を約90℃の熱乾燥器に入れて、水分を蒸発させた。大部分の水分が蒸発したら、生成した固形分をステンレストレイに薄く広げて、約90℃でよく乾燥させた。乾燥したものを集めて、300μmのふるいを通して乳鉢で粉砕し、相安定化硝酸アンモニウム(以下「PSA-NKP10」という)を得た。TG-DTA(熱重量分析-示差熱分析同時測定)により相安定化硝酸アンモニウムの生成を確認した。

【0033】製造例2

製造例1と同じ方法で、硝酸アンモニウム/硝酸カリウム=90/10(重量比)であるPSAN-KN10を得た。

【0034】実施例1～4及び比較例1～3

表1に示す組成のエアバック用ガス発生剤組成物を、乾

式で混合して得た。これらの組成物を、油圧シリンダを用いて100kg/cm²の圧力下、高さ約12.7mm、直径約10mmのストランドに圧搾成型した。次に、ストランドの表面を不燃性エポキシ系樹脂でコーティングした。所定圧力の窒素雰囲気下で、燃焼速度を測定した。燃焼速度と圧力の関係式(式(1))に基づき、圧力指数nを算出した。なお、式(1)において、aで示され*

*る定数は、実施例1が0.104、実施例2が0.881、実施例3が0.408、実施例4が0.152、比較例1が0.018、比較例2が0.046、比較例3が0.044とした。結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

ガス発生剤組成物の燃焼挙動結果

	組 成 物	燃焼速度(mm/s、圧力kg/cm ²)			圧力指数n (圧力範囲)
		30kg/cm ²	50kg/cm ²	70kg/cm ²	
比較例1	GN/PSANKP10=46.25/53.72	燃えない	3.9	6.2	1.267(50~70)
比較例2	NQ/PSANKP10=41.7/58.3	ND	4.7	7.0	1.192(50~70)
比較例3	NQ/PSANKP10=42.3/57.7	ND	5.9	9.0	1.260(50~70)
実施例1	GN/PSANKP10/Si ₃ N ₄ =38.83/57.17/4.0	1.6	2.3	3.0	0.850(30~70)
実施例2	NQ/PSANKP10/Si ₃ N ₄ =40.1/56.1/3.8	ND	4.2	4.8	0.429(50~70)
実施例3	NQ/PSANKP10/Si ₃ N ₄ =35.5/60.5/4.0	ND	4.7	5.8	0.635(50~70)
実施例4	NQ/PSANKP10/Si ₃ N ₄ =57.4/41.6/1.0	ND	3.3	4.3	0.79(50~70)

備考:NDが測定していないことを意味する

【0036】実施例5~6及び比較例4~5

表2に示す組成のエアバック用ガス発生剤組成物を混合して得た。これらの組成物を用い、日本火薬学会規格ES-32の塩ビ雨どいの雷管起爆感度試験を行った。まず、外径30mm、内径25mm、長さ200mmの硬質塩化ビニル雨どい管の一端をゴム栓で塞ぎ、管の開口端から組成物を入れ、軽く3、4回叩いて管の上端まで詰め、管口を粘着テープで塞いだ。次に、管口の中心に、6号※

※瞬間雷管をその雷管体上端が管の端面と同一面になるまで挿入した。その後、塩化ビニル雨どい管を砂の表面から200mmの深さのところに埋めて、雷管を起爆させた。雷管起爆後、形成した漏斗孔の大きさ、残存物から組成物の爆ごう起爆感度があるかどうかを判定した。その試験結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

ガス発生剤組成物の起爆感度試験結果

	組 成 物	試料量(g)	判定結果
比較例4	NQ/PSANKP10/CMC/CuO=18.5/71.0/10.0/0.5	93.0	爆ごう
比較例5	NQ/PSANKP10/CMC/CuO=18.5/71.0/10.0/0.5+外割20%水	99.1	爆ごう
実施例5	NQ/PSANKP10/CMC/CuO/Si ₃ N ₄ =17.53/67.47/9.5/0.5/5.0	93.7	不爆
実施例6	NQ/PSANKP10/CMC/CuO/酸性白土=17.53/67.47/9.5/0.5/5.0	90.0	不爆

【0038】

【発明の効果】本発明のエアバック用ガス発生剤組成物は、(c)成分のケイ素化合物の作用により、(b)成

分の相安定化硝酸アンモニウムの長所のみを発現させることができる。よって、燃焼により大量のガスを発生させることができるとともに、起爆感度が低いために製

造、運搬等の取扱いにおける安全性を高めることができ、しかも、従来の相安定化硝酸アンモニウムを含むガス発生剤組成物に比べると低圧力範囲でも順調に燃焼させることができる。

【0039】本発明のエアバッグ用ガス発生剤組成物

は、このように（b）成分の相安定化硝酸アンモニウムの長所のみが発現されることにより、燃焼時におけるミストの発生が抑制され、ガス発生効率も高められるため、ガス発生器を大幅に小型化、軽量化することができる。